



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05025453 A**(43) Date of publication of application: **02.02.93**

(51) Int. Cl

C09J163/00
C08G 59/40
C08G 59/40
C09J179/08
C09J183/10
// C08G 73/10

(21) Application number: **03274459**(22) Date of filing: **26.07.91**(30) Priority: **30.11.90 JP 02330101**(71) Applicant: **UBE IND LTD**

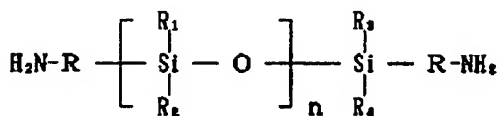
(72) Inventor: **INOUE HIROSHI**
TAKABAYASHI SEIICHIRO
MURAMATSU TADAO
FUNAKOSHI TSUTOMU
HIRANO TETSU HARU

(54) **HEAT-RESISTANT RESIN ADHESIVE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a low-softening heat-resistant resin adhesive which can bond satisfactorily a heat-resistance film to a metallic foil by mixing a specified polyimido-siloxane with an epoxy compound and an epoxy curing agent.

CONSTITUTION: This adhesive comprises 100 pts.wt. soluble polyimidosiloxane obtained from an aromatic tetracarboxylic acid component based on a biphenyltetracarboxylic acid and a diamine component comprising 20-80mol% diaminopoly-siloxane of the formula (wherein R is a bivalent hydrocarbon residue; R₁, R₂, R₃ and R₄ are each a lower alkyl group or a phenyl group; and (n) is an integer of 3-60) and 20-80mol% aromatic diamine, 10-500 pts.wt. epoxy compound, and an epoxy curing agent.



COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25453

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F P	8416-4 J		
C 0 8 G 59/40	N K A	8416-4 J		
	N K B	8416-4 J		
C 0 9 J 179/08	J G E	8830-4 J		
183/10	J G H	6939-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁) 最終頁に続く

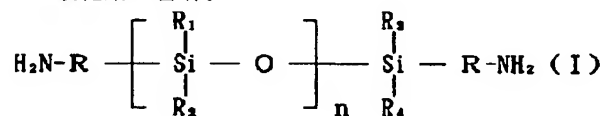
(21)出願番号	特願平3-274459	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22)出願日	平成3年(1991)7月26日	(72)発明者	井上 浩 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
(31)優先権主張番号	特願平2-330101	(72)発明者	高林 誠一郎 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
(32)優先日	平2(1990)11月30日	(72)発明者	村松 忠雄 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
(33)優先権主張国	日本(J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性樹脂接着剤

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (a) 式(I)に示すジアミノポリシロキサン20～80モル%及び芳香族ジアミン20～80モル%とビフェニルテトラカルボン酸から得られた特定のポリイミドシロキサン100重量部、(b) エポキシ基を有するエポキシ化合物10～500重量部及び(c) エポキシ硬化剤を含有。



(式中のRは、2価の炭化水素残基、R₁、R₂、R₃及びR₄は低級アルキル基又はフェニル基、nは3～60の整数を示す。)

【効果】 各種金属箔と、耐熱性フィルム、無機質シートなどの耐熱性支持材料との張り合わせを比較的低温で行うことができると共に、この積層体は、接着剤層が十分な接着力、優れた柔軟性、耐熱性を示すので、例えば、フレキシブル配線基板、TAB用銅張基板など柔軟な材料の製造においてハンダ処理などの各種の高温処理工程

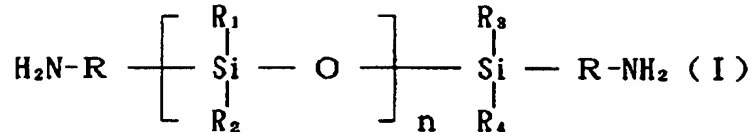
を安心して行うことができ、不良率を低下できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ビフェニルテトラカルボン酸類を主*

*成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、一般式I

【化1】



(ただし、式中のRは2価の炭化水素残基を示し、R₁、R₂、R₃及びR₄は低級アルキル基又はフェニル基を示し、nは3～60の整数を示す。)で示されるジアミノポリシロキサン20～80モル%及び芳香族ジアミン20～80モル%からなるジアミン成分とから得られた可溶性のポリイミドシロキサン100重量部、

(b) エポキシ基を有するエポキシ化合物10～500重量部、及び

(c) エポキシ硬化剤が、樹脂成分として含有されていることを特徴とする耐熱性樹脂接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、(a)特定の可溶性のポリイミドシロキサン、(b)エポキシ基を有するエポキシ化合物、及び(c)エポキシ硬化剤が、樹脂成分として特定の組成比で含有されている耐熱性樹脂接着剤に係わるものである。

【0002】この発明の耐熱性樹脂接着剤は、銅箔等の各種金属箔と、耐熱性支持材料(例えば、耐熱性フィルム、無機シートなど)との張り合わせを比較的低温で行うことができると共に、前記耐熱性樹脂接着剤で張り合わされた積層体は、接着剤層が充分な接着力を示し、しかも、優れた耐熱性を示すので、例えば、フレキシブル配線基板、TAB(Tape Automated Bonding)用銅張基板などの製造に使用すれば、その耐熱性接着剤を使用して得られた各基板が、その後のハンダ処理などの各種の高温処理工程を安心して行うことができ、最終製品の品質を高めたり、不良率を低下せたりできる。

【0003】

【従来技術の説明】従来、フレキシブル配線基板は、エポキシ樹脂やウレタン樹脂などの接着剤を用いて、芳香族ポリイミドフィルムと銅箔とを張り合わせることによって製造されていることが多かった。

【0004】しかし、公知の接着剤を使用して製造されたフレキシブル配線基板は、その後のハンダ工程で高温に曝されると、接着剤層において、ふくれや剥がれを生じるという問題があり、接着剤の耐熱性の向上が望まれていた。

【0005】耐熱性接着剤として、イミド樹脂系接着剤が提案されており、例えば、N、N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドと、4,4'-ジアミノジフェニルメタンからなる予備縮合物が知られてい

る。しかし、この予備縮合物自体は、脆いために、フレキシブル回路用基板用の接着剤としては適していない。

【0006】前記欠点を改良する方法として、ベンゾフェノンテトラカルボン酸と芳香族ジアミンとから得られる芳香族ポリイミドとポリビスマレイミドとを混合した樹脂組成物から接着性フィルム(ドライフィルム)を形成し、その接着性フィルムをポリイミドフィルムなどの耐熱性フィルムと銅箔との間に挟み込んで熱圧着する方法が提案されている。(特開昭62-232475号公報および特開昭62-235382号公報を参照)

【0007】しかし、前記の接着性フィルムはその軟化点が180℃以上であり、ポリイミドフィルムと銅箔との接着を、約260～280℃程度の高い温度下で、しかも約30～60kg/cm²程度の高い圧力下で行う必要があり、このような接着条件では、有機樹脂製の圧着ロールを使用して連続的に、ポリイミドフィルムと銅箔とをラミネートすることが極めて困難であり、実用性という点で問題であった。

【0008】なお、配線板等の電子部品のコーティング用組成物として、芳香族ポリイミド等にエポキシ樹脂を配合した樹脂溶液(ワニス)が、前記樹脂硬化物からなる耐熱性コーティング層と配線板等との接着性を改良するために、種々提案されている。

【0009】しかし、公知の組成物は前述のような銅張基板の製造における『銅箔と芳香族ポリイミドフィルムとを接着するための接着剤』としては、張り合わせ又は硬化の温度が高くなったり、芳香族ポリイミドとエポキシ樹脂との相溶性又は芳香族ポリイミドと溶媒との相溶性が低かったり、あるいは接着・硬化した後の接着剤層が柔軟でなかったりという問題があり、実際に接着剤として使用できるものではなかった。

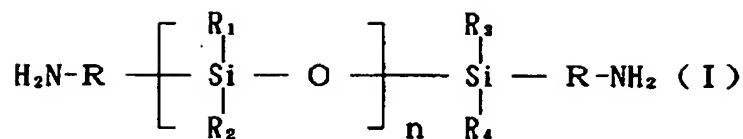
【0010】

【本発明の解決しようとする問題点】この発明の目的は、前述の公知の接着剤における問題点が解消されていて、接着剤溶液の塗布、乾燥、銅箔のラミネート、及び、接着剤層の硬化からなる工程を経て、耐熱性フィルムと各種金属箔とを好適に張り合わせることができる、『軟化温度の低い耐熱性樹脂接着剤』を提供することを目的とするものである。

【0011】

【問題点を解決するための手段】この発明は、(a)ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、一般式I

【化2】



【0012】（ただし、式中のRは、2価の炭化水素残基を示し、R₁、R₂、R₃及びR₄は、低級アルキル基又はフェニル基を示し、nは3～60、好ましくは5～50の整数を示す。）で示されるジアミノポリシロキサン20～80モル%、及び、芳香族ジアミン20～80モル%からなるジアミン成分とから得られた可溶性のポリイミドシロキサン100重量部、

【0013】（b）エポキシ基を有するエポキシ化合物10～500重量部、好ましくは20～450、及び（c）エポキシ硬化剤が、樹脂成分として含有されていることを特徴とする耐熱性樹脂接着剤に関する。

【0014】この発明で使用されるポリイミドシロキサンは、3, 3', 4, 4'-又は2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類（好ましくは2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸又はその酸二無水物、或いはその酸エステル化物）を主成分とする（60モル%以上、特に80～100モル%含有する）芳香族テトラカルボン酸成分と、①前記一般式Iで示されるジアミノポリシロキサン20～80モル%（特に20～70モル%、更に好ましくは22～66モル%）、及び、②芳香族ジアミン20～80モル%（特に30～80モル%、更に好ましくは34～78モル%）からなるジアミン成分とを、重合及びイミド化することにより得られた高分子量のポリイミドシロキサンが好ましい。

【0015】前記のポリイミドシロキサンは、対数粘度（測定濃度；0.5g/100ml溶媒、溶媒；N-メチル-2-ピロリドン；NMP、測定温度；30℃）が0.05～7、特に0.07～4、さらに0.1～3程度である重合体であり、さらに、有機極性溶媒のいずれかに（特にアミド系溶媒）少なくとも3重量%、特に5～40重量%程度の濃度で均一に溶解させることができることが好ましい。

【0016】前記のポリイミドシロキサンは、赤外線吸収スペクトル分析法で測定したイミド化率が90%以上、特に95%以上であるか、赤外線吸収スペクトル分析においてポリマーのアミド-酸結合に係わる吸収ピークが実質的に見出されず、イミド環結合に係わる吸収ピークのみが見られるような高いイミド化率であることが好ましい。

【0017】さらに、前記ポリイミドシロキサンは、フィルムに成形した場合に、その弾性率が250kg/mm²以下、特に好ましくは200kg/mm²以下、さらに好ましくは0.5～150kg/mm²であって、熱分解開始温度が250℃以上、特に好ましくは300

℃以上であり、そして、二次転位温度が-10℃以上、特に30～250℃程度、あるいは、軟化温度が-10℃以上、特に5～250℃程度であることが好ましい。

【0018】ポリイミドシロキサンの製法としては、例えば、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を約60モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸成分と、①前記一般式Iで示されるジアミノポリシロキサン20～80モル%及び②芳香族ジアミン20～80モル%からなるジアミン成分とを使用して、フェノール系溶媒、アミド系溶媒、硫黄原子を有する化合物の溶媒、グリコール系溶媒、アルキル尿素系溶媒などの有機極性溶媒中で、高温下（特に好ましくは140℃以上の温度下）に、両モノマー成分を重合及びイミド化するという製法を挙げることができる。

【0019】前記のビフェニルテトラカルボン酸類は、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン二無水物（a-BPDA）が、ジアミン成分との重合によって得られたポリイミドシロキサンの有機極性溶媒に対する溶解性及びエポキシ化合物との相溶性の点で最適である。

【0020】また、前記のポリイミドシロキサンの製法としては、前記の芳香族テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを有機極性溶媒中で0～80℃の低温下に重合して、対数粘度が0.05以上であるポリアミック酸を製造し、そのポリアミック酸を何らかの公知の方法でイミド化して可溶性のポリイミドシロキサンを製造する方法であってもよい。

【0021】さらに、前記のポリイミドシロキサンの製法においては、前述の芳香族テトラカルボン酸成分の過剰量とジアミノシロキサンのみからなるジアミン成分とを重合して得られたイミドシロキサンオリゴマー（X成分：平均重合度が1～10程度であり、末端に酸又は酸無水基を有する。）、および、前記の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンのみからなるジアミン成分の過剰量とを重合して得られたイミドオリゴマー（Y成分：重合度が1～10程度であり、末端にアミノ基を有する。）を準備して、次いで、前記X成分及びY成分を、両者の全酸成分と全ジアミン成分との比が略等モル付近となるように混合し反応させて、ブロックポリイミドシロキサンを製造する方法も好適に挙げることができる。

【0022】この発明の耐熱性樹脂接着剤において、ポリイミドシロキサンが、ビフェニルテトラカルボン酸類以外の他のテトラカルボン酸類を主成分として製造され

5

たものであると、そのポリイミドシロキサンが有機極性溶媒に対して難溶性となったり、エポキシ樹脂との相溶性が悪化したりするので適当ではない。

【0023】前記のポリイミドシロキサンの製造に使用される芳香族テトラカルボン酸成分として、 α -BPD Aなどと共に使用することができるテトラカルボン酸化合物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ピロメリット酸、または、それらの酸二無水物、エステル化物などを好適に挙げることができる。

【0024】前記のポリイミドシロキサンの製造に使用される前記一般式Iで示されるポリシロキサンとしては、一般式I中のRが炭素数2~6個、特に3~5個の『複数のメチレン基』またはフェニレン基からなる2個の炭化水素残基であり、R₁~R₄がメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~5個の低級アルキル基またはフェニル基であることが好ましく、さらに、nが特に5~20、さらに好ましくは5~15程度であることが好ましい。

【0025】前記のポリイミドシロキサンの製造に使用される芳香族ジアミンとしては、例えば、(a) ビフェニル系ジアミン化合物、ジフェニルエーテル系ジアミン化合物、ベンゾフェノン系ジアミン化合物、ジフェニルスルホン系ジアミン化合物、ジフェニルメタン系ジアミン化合物、2, 2-ビス(フェニル)プロパンなどのジフェニルアルカン系ジアミン化合物、2, 2-ビス(フェニル)ヘキサフルオロプロパン系ジアミン系化合物、ジフェニレンスルホン系ジアミン化合物、

【0026】(b) ジ(フェノキシ)ベンゼン系ジアミン化合物、ジ(フェニル)ベンゼン系ジアミン化合物、(c) ジ(フェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン系ジアミン系化合物、ジ(フェノキシフェニル)プロパン系ジアミン系化合物、ジ(フェノキシフェニル)スルホン系ジアミン化合物などの『芳香族環(ベンゼン環など)を2個以上、特に2~5個有する芳香族ジアミン化合物』を主として含有する芳香族ジアミンを挙げることができ、それらを単独、あるいは、混合物として使用することができる。

【0027】前記芳香族ジアミンとしては、特に、1, 4-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ジアミノジフェニルエーテルなどのジフェニルエーテル系ジアミン化合物、1, 3-ジ(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ジ(4-アミノフェノキシ)ベンゼンなどのジ(フェノキシ)ベンゼン系ジアミン化合物、2, 2-ジ[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ジ[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等のジ(フェノキシフェニル)プロパン系

6

ジアミン系化合物、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどのジ(フェノキシフェニル)スルホン系ジアミン化合物などの『芳香族環を2~4個有する芳香族ジアミン化合物』を主として(90モル%以上)含有する芳香族ジアミンを好適に挙げることができる。

【0028】前記ポリイミドシロキサンの製造で使用される有機極性溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなどの硫黄原子を含有する溶媒、クレゾール、フェノール、キシレノールなどのフェノール系溶媒、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの酸素原子を分子内に有する溶媒、ビリジン、テトラメチル尿素などのその他の溶媒を挙げることができ、さらに、必要であれば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系の溶媒、ソルベントナフサ、ベンゾニトリルのような他の種類の有機溶媒を併用することも可能である。

【0029】この発明の耐熱性樹脂接着剤において使用されるエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂などの『1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物』を挙げることができ、前述の各種のエポキシ樹脂を複数併用することもできる。この発明では、エポキシ樹脂は、融点が90℃以下、特に0~80℃程度であるもの、あるいは、30℃以下の温度で液状であるものが特に好ましい。

【0030】また、この発明の耐熱性樹脂接着剤においては、前述のエポキシ化合物(樹脂組成物)の適当な硬化剤、硬化促進剤などが少量添加されていてもよい。前記のエポキシ化合物の硬化剤、硬化促進剤としては、イミダール類、第3級アミン類、フェノール類、トリフェニルフォスフィン類、ジシアンジアミド類、ヒドラジン類、芳香族ジアミン類、有機過酸化化物などを挙げることができる。

【0031】前記のエポキシ硬化剤は、その使用割合を適宜決めることができるが、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~60重量部、特に0.03~50重量部程度使用することことが好ましい。

【0032】この発明の耐熱性樹脂接着剤としては、特に、(a-1)前記のビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、前述の一

般式Iで示されるジアミノポリシロキサン20～80モル%及び芳香族ジアミン20～80モル%からなる芳香族ジアミン成分とから得られた可溶性のポリマーであって、フィルムに形成した場合に弾性率が150kg/mm²以下、特に好ましくは0.5～100kg/mm²であって、さらに、そのフィルムの軟化温度が5℃以上、特に5～250℃程度であるポリイミドシロキサン、

【0033】(b-1)エポキシ基を有するエポキシ化合物10～100重量部、好ましくは20～80重量部、および、(c-1)エポキシ硬化剤がエポキシ化合物100重量部に対して0.01～60重量部、特に0.03～50重量部が樹脂成分として含有されている耐熱性樹脂接着剤が、金属箔と耐熱性フィルムとを比較的低い接着温度で接着させることができると共に、接着剤層として加熱硬化された後にもかなり柔軟性を有しているので好適である。

【0034】すなわち、前記の最適な耐熱性接着剤は、前述の種々の優れた点を有していると共に、厚さ5～150μm程度の柔軟な耐熱性樹脂フィルムと銅箔、アルミニウム箔などの金属箔とがこの接着剤層を介して接合して得られた金属箔張合わせ材料(フレキシブル銅張り板)をエッチング処理して配線基板とした場合に、接着操作において加熱硬化された接着剤層が極めて柔軟であって、その配線基板が極めて激しいカールを生じることがないのである。

【0035】この発明の耐熱性樹脂接着剤は、前記のポリイミドシロキサンと、エポキシ化合物と、エポキシ硬化剤とからなる特定の組成比の樹脂成分が、主成分として(特に好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95～100重量%程度)含有されている耐熱性樹脂接着剤であればよいが、前記の全樹脂成分が、適当な有機極性溶媒中に、特に3～50重量%、さらに好ましくは5～40重量%の濃度で、均一に溶解されている耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物であってもよい。

【0036】その耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物は、その溶液粘度(30℃)が、0.1～10000ポイズ、特に0.2～5000ポイズ、さらに1～1000ポイズ程度であることが好ましい。

【0037】また、前記の溶液組成物は、無機充填剤が前記樹脂成分の1～50重量%、特に5～40重量%の濃度で均一に分散されている耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物であってもよい。

【0038】なお、この発明の耐熱性樹脂接着剤は、未硬化の樹脂成分のみの組成物の軟化点(熱板上で軟化が開始する温度)が、150℃以下、特に120℃以下、さらに好ましくは100℃以下であることが好ましい。この発明の耐熱性樹脂接着剤は、130～400℃、さらに好ましくは140～350℃の硬化温度に加熱することによって熱硬化することができるものであることが

好ましい。

【0039】また、この発明の耐熱性樹脂接着剤は、樹脂成分として、フェノール樹脂などの他の熱硬化性樹脂などが少ない割合で含有されていてもよい。前記の耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物を調製する際に使用される有機極性溶媒は、前述のポリイミドシロキサンの製造に使用される有機極性溶媒をそのまま使用することができ、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの酸素原子を分子内に有する有機極性溶媒を好適に使用することができる。

【0040】この発明の耐熱性樹脂接着剤は、前述の樹脂成分の全てが有機極性溶媒に均一に溶解されている耐熱性の接着剤の溶液組成物を、適当な金属箔、芳香族ポリイミドフィルムなどの耐熱性フィルム面、または、ポリエステルやポリエチレンなどの熱可塑性樹脂性のフィルム面上に塗布し、その塗布層を60～140℃、特に80～130℃の温度で20秒～100分間、特に30～60分間乾燥することによって、実質的に溶媒が除去された(好ましくは溶媒残存割合が1重量%以下、特に0.5重量%以下である)未硬化状態の耐熱性樹脂接着剤の薄膜(厚さが約1～200μmであるドライフィルムまたはシート)を形成することができる。

【0041】前述のようにして製造された未硬化の耐熱性接着剤の薄膜は、好適な柔軟性を有しており、紙管などに巻きつけたり、また、打ち抜き法などの穴開け加工をすることもでき、さらに、例えば、前記の耐熱性又は熱可塑性フィルム上に未硬化の耐熱性接着剤の薄膜が形成されている積層シートと、転写先用の金属箔または耐熱性フィルムなどとを重ね合わせて、約20～140℃、特に30～130℃の温度に加熱された一対のロール(ラミネートロール)間を通すことによって転写先用の金属箔又は耐熱性フィルム上に転写することも可能である。

【0042】この発明の耐熱性樹脂接着剤を使用して耐熱性フィルムと金属箔などとを接合させて銅張基板などの積層体を形成するには、例えば、前述のように形成された薄膜状の耐熱性樹脂接着剤を介して、耐熱性フィルムと金属箔とを80～190℃、特に100～180℃の温度でラミネート(張り合わせ)して、さらに、そのラミネートされたものを、80～350℃の温度で、30分間～40時間、特に1～30時間加熱して、前記耐熱性の接着剤層を加熱硬化させることによって、前述の積層体を何らの支障もなく容易に連続的に製造することができる。

【0043】この発明の耐熱性樹脂接着剤は、芳香族ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトン、PEEKフィルム、ポリエーテルスルホンフィルムなどの耐熱性フィルムと、銅箔などの適当な金属箔と接合するために好適に使用することができる。

【0044】

【実施例】以下、実施例を示し、この発明をさらに詳しく説明する。以下の実施例においては、対数粘度 (η_{inh}) は、樹脂成分濃度が0.5 g/100 ml 溶媒となるように、芳香族ポリイミドまたはイミドオリゴマーを、N-メチル-2-ピロリドンに均一に溶解して樹*

$$\text{対数粘度} (\eta_{inh}) = \frac{\ln (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度})}{\text{溶液の濃度}}$$

【0046】また、接着強度は、インテスコ社製の引張り試験機を用いて、剥離速度50 mm/分でT型剥離試験を行って測定した結果である。

【0047】さらに、耐熱性接着剤を使用して銅張り基板を形成し、その銅箔をエッチング処理して除去した後の配線板のカール性を示す曲率半径は、JIS規格C5012に示された計算式〔曲率半径 (mm) = $L^2 / 8h$ (L: 試料長さ、h: そり高さ)] で算出された値である。

【0048】参考例1

【イミドシロキサンオリゴマーX₁の製造】容量500

ミリリットルのガラス製フラスコに、
(a) 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA) 88.27 g (0.3モル)

(b) 一般式Iで示されるジアミノシロキサン (R: -CH₂CH₂CH₂-, R₁~R₄: -CH₃, n: 9) 176 g (0.2モル)、および、

(c) N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 1957.08 g

を仕込み、窒素気流中、50℃で2時間攪拌して、アミク酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を約200℃に昇温し、その温度で3時間攪拌して末端に無水基を有するイミドシロキサンオリゴマー (X₁成分、平均重合度: 2) を生成させた。

【0049】参考例2

【イミドシロキサンオリゴマーX₅の製造】容量500

ミリリットルのガラス製フラスコに、
(a) 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA) 205.95 g (0.7モル)

(b) 一般式Iで示されるジアミノシロキサン (R: -CH₂CH₂CH₂-, R₁~R₄: -CH₃, n: 9) 528 g (0.6モル)、および、

(c) N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 1057.08 g

を仕込み、窒素気流中、50℃で2時間攪拌してアミク酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を約200℃に昇温して、その温度で3時間攪拌して末端に無水基を有するイミドシロキサンオリゴマー (X₅成分、平均重合度: 6) を生成させた。

*脂溶液を調製し、その溶液の溶液粘度および溶媒のみの溶液粘度を30℃で測定して下記の計算式で算出された値である。

【0045】

【式1】

$$\ln (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度})$$

溶液の濃度

【0050】参考例3

【イミドオリゴマーY₁の製造】容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、

(a) 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA) 58.84 g (0.2モル)、

(b) 2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン (BAPP) 123.16 g (0.3モル)

(c) N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 1855.58 g

を仕込み、窒素気流中、50℃で2時間攪拌してアミク酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を約200℃に昇温して、その温度で3時間攪拌して末端にアミノ基を有するイミドオリゴマー (Y₁成分、平均重合度: 2) を生成させた。

【0051】参考例4

【イミドオリゴマーY₅の製造】容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、

(a) 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA) 176.53 g (0.6モル)

(b) 2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン (BAPP) 287.36 g (0.7モル)

(c) N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 1855.58 g

を仕込み、窒素気流中、50℃で2時間攪拌してアミク酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を約200℃に昇温して、その温度で3時間攪拌して末端にアミノ基を有するイミドオリゴマー (Y₅成分、平均重合度: 6) を生成させた。

【0052】参考例5

【ポリイミドシロキサンの製法】参考例1において製造されたイミドシロキサンオリゴマー (X₁成分) 25.

71 g、参考例4において製造されたイミドオリゴマー (Y₅成分) 44.23 g、および、NMP 299.7

6 gを、容量500 mlのガラス製フラスコに仕込み、窒素気流中、50℃で1時間攪拌して、ポリアミク酸ブロックポリマーを生成させ、次いで、その反応液を2

00℃に昇温してその温度で3時間攪拌して、ポリイミ

ドシロキサン（ブロックポリマー、 X_1-Y_5 ）を生成させた。前記のポリイミドシロキサンは、イミド化率が95%以上であり、対数粘度が0.49であった。

【0053】参考例6～12

前述の参考例1～4で製造された各オリゴマーを第1表に示すような量および反応条件で使用したほかは、参考例5と同様にして、ポリイミドシロキサンをそれぞれ製*

*造した。製造された各ポリイミドシロキサンの対数粘度、および、このポリイミドシロキサンからなるフィルム（第1表に示す厚さ）の弾性率及び軟化温度を第1表に示す。

【0054】

【表1】

第1表

ポリイミドシロキサン（ブロックポリマー）の製造														フィルムの物性			
参 考 例	イミドシリコンオリゴマー				イミドオリゴマー		溶 媒		反 応 条 件				ブロック ポリマー の種類	対数 粘度 30℃	厚さ μm	弾性率 kg/cm ²	軟化 温度 ℃
	モノマー組成		使用量 (X) (g)	モノマー組成		使用量 (Y) (g)	種類	使用量 (g)	重 合 温度 ℃	時間 hr	キュア 温度 ℃	時間 hr					
	酸成分	ジアミン 成分		酸成分	ジアミン 成分												
5	a-BPA (0.3mol)	DASI (0.2mol)	25.71 (X ₁)	a-BPA (0.6mol)	BAPP (0.7mol)	44.23 (Y ₆)	NMP	279.76	50	1	200	3	X ₁ -Y ₆	0.49	50	120	230
6	a-BPA (0.3mol)	DASI (0.2mol)	23.81 (X ₁)	a-BPA (0.2mol)	BAPP (0.3mol)	16.19 (Y ₁)	NMP	160.00	50	1	200	3	X ₁ -Y ₁	0.48	50	62	185
7	a-BPA (0.7mol)	DASI (0.6mol)	24.68 (X ₅)	a-BPA (0.6mol)	BAPP (0.7mol)	15.32 (Y ₅)	NMP	160.00	50	1	200	3	X ₅ -Y ₅	0.55	50	25	110
8	a-BPA (0.3mol)	DASI (0.2mol)	25.71 (X ₁)	a-BPA (0.6mol)	BAPP (0.7mol)	44.23 (Y ₅)	NMP	279.76	50	1	200	3	X ₁ -Y ₅	0.49	50	120	230
9	a-BPA (0.3mol)	DASI (0.2mol)	23.81 (X ₁)	a-BPA (0.2mol)	BAPP (0.3mol)	16.19 (Y ₁)	NMP	160.00	50	1	200	3	X ₁ -Y ₁	0.48	50	62	185
10	a-BPA (0.7mol)	DASI (0.6mol)	32.12 (X ₅)	a-BPA (0.2mol)	BAPP (0.3mol)	7.88 (Y ₁)	NMP	160.00	50	1	200	3	X ₅ -Y ₁	0.40	50	1	12
11	a-BPA (0.7mol)	DASI (0.6mol)	24.68 (X ₅)	a-BPA (0.6mol)	BAPP (0.7mol)	15.32 (Y ₅)	NMP	160.00	50	1	200	3	X ₅ -Y ₅	0.55	50	25	110
12	a-BPA (0.3mol)	DASI (0.2mol)	25.71 (X ₁)	a-BPA (0.6mol)	BAPP (0.7mol)	44.23 (Y ₅)	NMP	279.76	50	1	200	3	X ₁ -Y ₆	0.49	50	120	230

注) 第1表において、DASIは、一般式Iで示されるジアミノシリコンの略号である。NMPは、N-メチル-2-ピロリドンである。

【0055】実施例1

〔耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物の調製〕容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、前述の参考例5で製

造されたポリイミドシロキサン（ブロックポリマー、 X_1-Y_5 ）60g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エビコート 152）40g、硬化剤2

13

ーフェニルイミダゾール 0.1 g、ジオキサン 200 g を仕込み、室温（25℃）で、約 2 時間攪拌して均一な耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物（25℃の粘度：6 ポイズ）を調製した。この溶液組成物は、室温に 1 週間放置しても均一な溶液の状態を保持していた。

【0056】〔耐熱性樹脂接着剤による積層体の製造〕
前述の耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物をポリイミドフィルム（宇部興産（株）製、商品名：UPILEXS タイプ、厚さ 75 μm）上にドクターブレードで 175 μm の厚さで塗布し、次いで、その塗布層を 60℃で 10 分間、100℃で 10 分間、さらに、120℃10 分間加熱して乾燥し、ポリイミドフィルム上に厚さ約 25 μm の耐熱性樹脂接着剤層（未硬化の乾燥された層、軟化点：95℃）を形成した。

【0057】この耐熱性樹脂接着剤層を有するポリイミドフィルムと銅箔（35 μm）とを重ね合わせて、160℃に加熱したラミネートロール間で圧力をかけながら

14

通過させることにより圧着し、この圧着した積層体を 180℃で 2 時間、200℃で 2 時間、220℃で 1 時間、240℃で 1 時間、さらに 260℃で 10 時間、窒素気流中、加熱処理して耐熱性樹脂接着剤層を硬化させ、積層体を製造した。得られた積層体について、接着強度を測定し、その結果を第 2 表に示す。

【0058】実施例 2～6 および比較例 1～2

第 1 表に示すような各参考例 5～12 で製造されたポリイミドシロキサンを使用し、各成分の組成を第 2 表に示すようにしたほかは、実施例 1 と同様にして、耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物をそれぞれ調製した。さらに、前記の各溶液組成物を使用したほかは、実施例 1 と同様にして、積層体をそれぞれ製造した。その積層体の性能を第 2 表に示す。

【0059】

【表 2】

第 2 表

耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物													接合剤	積層体
ポリイミドシロキサン					エポキシ化合物		硬化剤	溶媒		溶液の粘度	接着層の接着強度			
ブロックポリマーの種類	シロキサン単位含有率	分散粘度 30℃	使用量	エポキシ化合物の種類	使用量	使用量	種類	使用量	ポイズ	軟化点	（kg/cm）			
	（モル％）	（g）	（g）								（g）	25℃	180℃	
参考例	ブロックの種類													
	5	X ₁ -Y ₆	22.2	0.49	60	エピコート152	40	0.1	DOX	200	6	95	1.7	1.0
	6	X ₁ -Y ₁	40.0	0.48	60	エピコート152	40	0.1	DOX	200	5	90	1.0	0.6
実施例3	7	X ₆ -Y ₅	46.2	0.55	60	エピコート152	40	0.1	DOX	200	5	80	1.1	0.5
実施例4	8	X ₁ -Y ₆	22.2	0.49	20	エピコート152	80	0.1	DOX	200	2	55	1.6	0.5
実施例5	9	X ₁ -Y ₁	40.0	0.48	50	エピコート871	50	0.1	DOX	200	5	80	0.9	0.7
実施例6	10	X ₅ -Y ₁	66.7	0.40	50	エピコート871	50	0.1	DOX	200	4	60	1.0	0.5
比較例1	11	X ₆ -Y ₆	46.2	0.55	10	エピコート152	90	0.1	DOX	200	1	<25	0.6	0.1
比較例2	12	X ₁ -Y ₆	22.2	0.49	95	エピコート152	5	0.1	DOX	200	15	180	—	—

注) 第2表中の硬化剤は、2-フェニルイミダゾールである。また、DOXはシロキサンである。

注)
$$\text{ポリイミドシロキサン中のシロキサン単位の含有率} = \frac{\text{ジアミノシロキサン使用量}}{\text{全ジアミン化合物使用量}} \times 100 \text{ (モル\%)}$$

【0060】実施例7

〔耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物の調製〕容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、前述の参考例5で製造されたポリイミドシロキサン（ブロックポリマー、X₁-Y₅）70g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エポコート 828および871）30g、硬化剤2-フェニルイミダゾール0.1g、ジオキサン200gを仕込み、室温（25℃）で、約2時間攪拌して均一な耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物（25℃の粘度：25ポイズ）を調製した。この溶液組成物は、室

温に1週間放置しても均一な溶液の状態を保持していた。

【0061】〔耐熱性樹脂接着剤による積層体の製造〕前記耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物をポリイミドフィルム（宇部興産（株）製、商品名：UPILEX Sタイプ、厚さ75μm）上にドクターブレードで175μmの厚さで塗布し、次いで、その塗布層を60℃で10分間、100℃で10分間、さらに、120℃10分間加熱して乾燥し、ポリイミドフィルム上に厚さ約25μmの耐熱性樹脂接着剤層（未硬化の乾燥された層、軟化

17

点：95℃）を形成した。

【0062】この耐熱性樹脂接着剤層を有するポリイミドフィルムと銅箔（35μm）とを重ね合わせて、130℃に加熱したラミネートロール間で圧力をかけながら通過させることにより圧着し、この圧着した積層体を80℃で2時間、100℃で2時間、120℃で1時間、140℃で1時間、さらに、160℃で10時間、窒素気流中、加熱処理して耐熱性樹脂接着剤層を硬化させ、積層体を製造した。得られた積層体について、接着強度を測定し、その結果を第3表に示す。

18

【0063】実施例8～12および比較例3～4

第1表に示すような各参考例5～12で製造されたポリイミドシロキサンを使用し、各成分の組成を第3表に示すようにしたほかは、実施例7と同様にして、耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物をそれぞれ調製した。さらに、前記の各溶液組成物を使用したほかは、実施例7と同様にして、積層体をそれぞれ製造した。その積層体の性能を第3表に示す。

【0064】

10 【表3】

第3表

耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物															積層体		全面エッチング後のフィルム	
ポリイミドシロキサン							エポキシ化合物			硬化剤	溶媒		接着層の		厚さ μm	カーリ性 曲率半径 mm		
ブロックポリマーの種類		シロキサンの含有率 30℃ モル%	分散剤 kg/mm ²	弾性率	使用量 (g)	エポキシ化合物の種類	使用量 (g)	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	粘度 ポイズ							
参考例																		
実施例7	5	X ₁ -Y ₆	22.2	0.49	120	70	エポコート828 " 871	30	2-PZ 0.2	DOX	200	25	1.85	0.70	20	100		
実施例8	6	X ₁ -Y ₁	40.0	0.48	82	60	エポコート152 " 871	40	2-PZ 0.2	DOX	200	20	1.75	0.65	20	150		
実施例9	7	X ₃ -Y ₆	46.2	0.55	25	50	エポコート152 テトラッド X	40	DM 25	DOX	200	13	1.45	0.55	21	240		
実施例10	8	X ₁ -Y ₆	22.2	0.49	120	60	エポコート152 テトラッド X	40	DS 26	DOX	200	20	1.80	0.60	20	110		
実施例11	9	X ₁ -Y ₁	40.0	0.48	62	55	エポコート152 IPU 22G	45	PNV 20	DOX	200	15	1.70	0.55	20	130		
実施例12	10	X ₃ -Y ₁	66.7	0.40	1	50	エポコート151 テトラッド X	50	2-PZ 0.25	DOX	200	7	1.20	0.50	18	>500		
比較例3	11	X ₃ -Y ₆	46.2	0.55	25	95	エポコート152	5	2-PZ 0.1	DOX	200	35	0.60	0.35	25	>500		
比較例4	12	X ₁ -Y ₆	22.2	0.49	120	20	エポコート152 テトラッド X	80	2-PZ 0.2	DOX	200	6	1.85	0.15	25	25		

注) DOXはシオキサソである。

【0065】第3表において、エポキシ樹脂として使用されている『テトラッド』は三菱ガス化学(株)製のエポキシ樹脂であり、また、『IPU』は岡村製油(株)製のエポキシ樹脂である。そして、第3表において、各硬化剤は、実施例7～8及び12、並びに比較例3及び4が2-PZ(2-フェニルイミダゾール)であり、実施例9がDDM(ジアミノジフェニルメタン)であり、実施例10がDDS(ジアミノジフェニルスルホン)であって、さらに実施例11がPHNOV(フェノールノ

ボラック)である。また、第3表におけるイミドシロキサン中のシロキサン単位の含有率は、第2表の場合と同じである。

【0066】

【本発明の作用効果】この発明の耐熱性樹脂接着剤は、その溶液組成物を支持フィルム上に塗布し比較的低温で乾燥することによって、未硬化で薄層状態の耐熱性樹脂接着剤層を容易に形成することができ、しかも、その薄層の耐熱性樹脂接着剤層が十分な柔軟性を有しており、

21

しかも、その支持フィルム上の薄層の耐熱性接着剤層が、穴開け加工を受けても何ら支障がなく、また、他の耐熱性フィルム上へ適当な温度で転写することも可能であり、そして、耐熱性フィルムと銅箔とのラミネート（接合）などを比較的低温で実施することができる作業性のよいものである。

22

【0067】さらに、この発明の耐熱性樹脂接着剤は、加熱硬化された後であっても、耐熱性（150℃以上の温度での接着性が優れている）、可とう性などに優れているので、特にフレキシブル配線基板、TAB用銅張り基板などの柔軟性を必要とする積層材料の接着剤として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 8 G 73/10

N T F

9285-4 J

(72) 発明者 船越 勉

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産
株式会社枚方研究所内

(72) 発明者 平野 徹治

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産
株式会社枚方研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)9月22日

【公開番号】特開平5-25453

【公開日】平成5年(1993)2月2日

【年通号数】公開特許公報5-255

【出願番号】特願平3-274459

【国際特許分類第6版】

C09J 163/00 JFP

C08G 59/40 NKA

NKB

C09J 179/08 JGE

183/10 JGH

// C08G 73/10 NTF

【FI】

C09J 163/00 JFP

C08G 59/40 NKA

NKB

C09J 179/08 JGE

183/10 JGH

C08G 73/10 NTF

【手続補正書】

【提出日】平成9年3月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】実施例8～12および比較例3

第1表に示すような各参考例5～12で製造されたポリイミドシロキサンを使用し、各成分の組成を第3表に示すようにしたほかは、実施例7と同様にして、耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物をそれぞれ調製した。さらに、前

記の各溶液組成物を使用したほかは、実施例7と同様にして、積層体をそれぞれ製造した。その積層体の性能を第3表に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】

【表3】

第 3 表

耐熱性樹脂接着剤の溶液組成物													全面エッチング後のフィルム			
ポリイミドシロキサン						エポキシ化合物		硬化剤	溶媒		接着剤の接着強度 (kg/cm)		厚さ	カーラ性		
ブロックポリマーの種類		シロキサンの含有率モル%	硬化率 30℃	弾性率	使用量	エポキシ化合物の種類	使用量 (g)	硬化剤	使用量	種類	使用量 (g)	溶剤の粘度	μm	曲率半径		
実施例7	5	X ₁ -Y ₃	22.2	0.49	120	70	エポコート 828 " 87L	30	2-PZ 0.2	DOX	200	25	1.85	0.70	20	100
実施例8	6	X ₁ -Y ₁	40.0	0.48	62	60	エポコート 152 " 87L	40	2-PZ 0.2	DOX	200	20	1.75	0.65	20	150
実施例9	7	X ₃ -Y ₃	46.2	0.55	25	50	エポコート 152 テトラッド X	40	DDM 2.5	DOX	200	13	1.45	0.55	21	240
実施例10	8	X ₁ -Y ₃	22.2	0.49	120	60	エポコート 152 テトラッド X	40	DDS 2.6	DOX	200	20	1.80	0.60	20	110
実施例11	9	X ₁ -Y ₁	40.0	0.48	62	55	エポコート 152 IPU 22G	45	PHNOV 2.0	DOX	200	15	1.70	0.55	20	130
実施例12	10	X ₃ -Y ₁	66.7	0.40	1	50	エポコート 151 テトラッド X	50	2-PZ 0.25	DOX	200	7	1.20	0.50	18	>500
比較例3	11	X ₃ -Y ₃	46.2	0.55	25	95	エポコート 152	5	2-PZ 0.1	DOX	200	35	0.60	0.35	25	>500

注) DOXはジオキササンである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】第3表において、エポキシ樹脂として使用されている「テトラッド」は三菱ガス化学(株)製のエポキシ樹脂であり、また、「IPU」は岡村製油(株)製のエポキシ樹脂である。そして、第3表において、各

硬化剤は、実施例7-8及び12、並びに比較例3が2-PZ(2-フェニルイミダゾール)であり、実施例9がDDM(ジアミノジフェニルメタン)であり、実施例10がDDS(ジアミノジフェニルスルホン)であって、さらに実施例11がPHNOV(フェノールノボラック)である。また、第3表におけるイミドシロキサン中のシロキサン単位の含有率は、第2表の場合と同じである。